

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055095

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl. C30B 29/22  
G23C 14/28  
H01B 13/00

(21)Application number : 2001-239409

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 07.08.2001

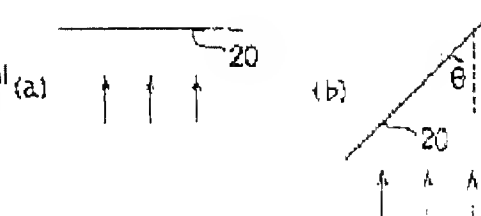
(72)Inventor : FUJINO KOZO  
DAIMATSU KAZUYA

## (54) THIN FILM DEPOSITION PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for depositing a thin film having excellent crystal orientation properties on a long-length base material.

SOLUTION: One or more kinds of particles forcedly flown in a specified direction in a vapor phase are collided against a base material 20 to deposit a crystalline thin film on the base material 20 from one or plural kinds of particles. The surface of the base material 20 with the thin film deposited is inclined by an angle of  $\theta$  to a specified (arrow) direction. Also, the surface of the base material 20 consists of a polycrystal body having a structure in which a specified crystal plane is preferentially oriented.



101147

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-55095  
(P2003-55095A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>8</sup> (参考)
C 3 0 B 29/22	5 0 1	C 3 0 B 29/22	5 0 1 K 4 G 0 7 7
C 2 3 C 14/28		C 2 3 C 14/28	4 K 0 2 9
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00	5 6 5 D 5 G 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-239409(P2001-239409)

(22) 出願日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 藤野 剛三

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 大松 一也

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100064745

弁理士 深見 久郎 (外4名)

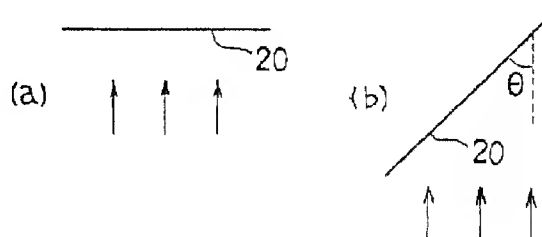
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 長尺の基材上に、結晶配向性の優れた薄膜を形成できる方法を提供する。

【解決手段】 気相中において特定の方向に強制的に飛ばされる1種または複数種の粒子を基材20に衝突させて、1種または複数種の粒子から結晶性薄膜を基材20上に形成する。薄膜がその上に形成される基材20の表面は、粒子が飛ばされる特定の方向（矢印）に対して角度 $\theta$ で傾いており、かつ基材20の表面は、特定の結晶面が優先的に配向する組織を有する多結晶体である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相中において特定の方向に強制的に飛ばされる 1 種または複数種の粒子を基材に衝突させて、前記 1 種または複数種の粒子から結晶性薄膜を前記基材上に形成する方法であって、

前記薄膜がその上に形成される前記基材の表面は、前記特定の方向に対して傾いており、かつ前記基材の前記表面は、特定の結晶面が優先的に配向する組織を有する多結晶体であることを特徴とする、薄膜形成方法。

【請求項 2】 前記特定の結晶面は立方晶系における  $\{100\}$  面であり、かつ前記  $\{100\}$  面は前記基材の前記表面にほぼ平行に配向することを特徴とする、請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 前記特定の結晶面は立方晶系における  $\{110\}$  面であり、かつ前記  $\{110\}$  面は前記基材の前記表面にほぼ平行に配向することを特徴とする、請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】 前記基材は、銀、銀合金、ニッケル、ニッケル基合金、銅、銅基合金、ステンレス鋼、およびそれらが任意に組み合わせられた複合材料よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】 前記薄膜は、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウム、バリウムジルコニア、サマリウムジルコニア、ジルコニウムガーネット、およびランタンガーネットよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】 前記薄膜は、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウム、バリウムジルコニア、サマリウムジルコニア、ジルコニウムガーネット、およびランタンガーネットよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなる第 1 の部分と、その上に形成された酸化物超電導体からなる第 2 の部分とからなることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 7】 前記酸化物超電導体は、式  $R_1Ba_2Cu_3O_7$  ( $R$  は希土類元素) で表されるものであることを特徴とする、請求項 6 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】 前記希土類元素はホルミウムまたはイットリウムであることを特徴とする、請求項 7 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 9】 前記希土類元素はネオジム、サマリウムおよびイッテルビウムよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする、請求項 7 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 10】 前記第 2 の部分上に、銀、銀合金、金、金合金、白金、白金合金、マンガン、マンガン合

金、パラジウムおよびパラジウム合金よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなる薄膜を形成する工程をさらに備える、請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶性の薄膜を形成する方法に関し、特に、多結晶基材上に特定の結晶面を優先的に配向させた薄膜を効率的に形成するための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】特開平 7-291626 号公報は、レーザ蒸着法によって多結晶またはアモルファスの基材上に特定の結晶方位が強く配向する薄膜を形成する方法を開示する。その方法では、図 1 (a) に示すように、レーザ光 13 が照射されるターゲット 12 と基材とがほぼ平行である配置において特定の結晶方位が基材 11 に対してほぼ垂直に配向する膜を形成できる条件を用意する。この条件下において、図 1 (b) に示すように、ターゲット 12 に対して所定の角度  $\theta$  に傾けられた基材 11 上に膜を蒸着させる。この特定の条件下において、基材を傾けることにより、基材面とほぼ平行な面内に特定の結晶軸が強く配向する膜を蒸着させることができる。このように基材を傾ける蒸着法を ISD 法 (Inclined Substrate Deposition) と呼ぶことができる。

【0003】Goyal et al., Appl. Phys. Lett. 69(12), 16 September 1996, 1795-1797 は、二軸集合組織 (biaxial texture) を有する基材上にエピタキシャル  $YBa_2Cu_3O_x$  膜を成長させる方法を開示する。具体的に、この方法は、熱機械加工することにより非常にシャープでよく発達した立方晶系の集合組織が形成された、Ni シートを使用する。この Ni シートの表面は、強い  $\{100\} <001>$  立方晶配向を有する。このように特定の結晶方位が配向した Ni シート上に、Pt、Pd または Ag のような貴金属が堆積され、その上に  $YBa_2Cu_3O_x$  膜がエピタキシャル成長される。得られた  $YBa_2Cu_3O_x$  膜は、ゼロ磁場下、77 K で、 $10^5 A/cm^2$  の臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有する。ここで使用された二軸集合組織を有する基材は、RABiT (Rolling-Assisted-Biaxially-Textured-Substrate) と呼ばれる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の ISD 法では、多結晶基板上に単結晶性の膜を形成でき、その成膜速度も比較的速い。したがって、ISD 法は長尺の基材に酸化物超電導薄膜を形成して線材を作製するのに適している。しかし、従来の ISD 法で作製された酸化物超電導薄膜では、ある程度結晶粒が特定の方向にそろっているものの、平均  $20^\circ$  前後の結晶方位のズレが存在する。そのような方位のズレを有する超電導膜の  $J_c$

は、 $10^5 \text{ A/cm}^2$  台にとどまり、 $10^6 \text{ A/cm}^2$  台に達しない。

【0005】上記RABIT上では、小さい領域において比較的高いJcを有する酸化物超電導薄膜を形成することができる。しかし、従来の方法では、基材を構成する結晶粒間に窪みや溝が存在すると、その部分は、結晶の配向性を著しく低下させ、したがって、エピタキシャル成長膜の品質を顕著に低下させる。窪みや溝は、基材が長くなればなるほど、基材に存在する確立が高くなる。したがって、従来法により長尺の基材に酸化物超電導薄膜を形成すれば、基材表面に存在する窪みや溝上で、薄膜の品質が極端に悪くなり、したがって、長尺の薄膜全体において比較的高いJcを得ることは困難である。

【0006】本発明の1つの目的は、長尺の基材上に、結晶配向性の優れた薄膜を形成できる方法を提供することにある。

【0007】本発明のさらなる目的は、長尺の基材上に、結晶配向性の優れた薄膜を比較的に早い速度で形成できる方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、気相中において特定の方向に強制的に飛ばされる1種または複数種の粒子を基材に衝突させて、該1種または複数種の粒子から結晶性薄膜を該基材上に形成する方法であって、該薄膜がその上に形成される該基材の表面が、該特定の方向に対して傾いており、かつ該基材の該表面は、特定の結晶面が優先的に配向する組織を有する多結晶体であることを特徴とする。

【0009】本発明の好ましい態様において、該特定の結晶面は立方晶系における{100}面であり、かつ該{100}面は該基材の該表面にほぼ平行に配向することが好ましい。本発明のもう一つの好ましい態様において、該特定の結晶面は立方晶系における{110}面であり、かつ該{110}面は該基材の該表面にほぼ平行に配向することが好ましい。

【0010】本発明において、基材は、銀、銀合金、ニッケル、ニッケル基合金、銅、銅基合金、ステンレス鋼、およびそれらが任意に組み合わせられた複合材料よりなることができる。本発明により、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウム、バリウムジルコニア、サマリウムジルコニア、ジルコニウムガーネート、およびランタンガーネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる薄膜を形成することができる。一方、本発明により、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウム、バリウムジルコニア、サマリウムジルコニア、ジルコニウムガーネート、およびランタンガーネートよりなる群から選ばれた少なくとも

1種からなる第1の部分と、その上に形成された酸化物超電導体からなる第2の部分とからなる薄膜を形成してもよい。酸化物超電導体は、典型的に式 $R_1Ba_2Cu_3O_7$  (Rは希土類元素)で表されるものである。当該式において、希土類元素はホルミウムまたはイットリウムとすることができる。一方、式中、希土類元素はネオジム、サマリウムおよびイッテルビウムよりなる群から選ばれたものとしてもよい。第1の部分と第2の部分とからなる薄膜を形成する場合、第2の部分上に、銀、銀合金、金、金合金、白金、白金合金、マンガン、マンガン合金、パラジウムおよびパラジウム合金よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる薄膜を形成することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明者らは、特定の結晶面が優先的に配向する組織を有する多結晶基材(配向多結晶基材)を、上述したISD法に応用することによって、顕著な効果が得られることを見出した。その効果は以下のとおりである。

- (1) 特定の結晶面が極めて強く配向した薄膜結晶を、長尺の基材にわたって均一に形成することができる。
- (2) 基材上での結晶成長が、基材表面の欠陥(溝や窪み)の影響をうけにくくなる。
- (3) よい結晶性の薄膜を比較的に高い速度で形成することができる。

【0012】従来技術のように単に配向多結晶基材上に薄膜をエピタキシャル成長させた場合、結晶成長は基材上に存在する欠陥の影響を大きく受ける。欠陥の部分では、極端に結晶の品質が悪くなり、たとえば、酸化物超電導体の薄膜を形成する場合、Jcがゼロになり得る。基材が長くなればなるほど、そのような箇所は多くなる。基材の全長にわたってほぼ等しい特性たとえば超電導特性を得たい場合、そのような箇所の発生は致命的である。一方、本発明によれば、そのような箇所の発生を顕著に抑えることができる。そのメカニズムははっきりしていないが、配向多結晶基材によってもたらされるエピタキシーと、飛行粒子の方向に対して基材表面を傾けることによる結晶配向効果とが相乗的に作用し、基材の欠陥をのりこえて結晶成長がすすむと考えられる。本発明では、そのように結晶成長が促進されるため、比較的に高い速度で成膜を行なっても、結晶の品質を高く維持することができる。

【0013】本発明では、特定の結晶面が優先的に配向する組織を有する多結晶基材を使用する。典型的に、そのような基材は、集合組織を有する基材である。一般に、多結晶体において、集合組織は、塑性加工および再結晶(熱処理、焼きなまし)によって形成することができる。これらの処理により、結晶が特定の方位に配列する組織を得ることができる。結晶を塑性変形させると結晶の向きが変化する。引張変形ではすべり方向が引張方

向に近づくように、圧縮変形ではすべり面が圧縮方向に垂直になるように結晶は回転する。このように塑性変形の間に多結晶集合体の各結晶粒が回転して結晶学的に特定の方向に配列するために、全体として集合組織が形成される。また、塑性加工を経て加工集合組織の発達した多結晶体を焼鈍すると再結晶を起こし、その結果、結晶は秩序的に配列し、一次再結晶集合組織が形成され、さらに高い温度あるいは長時間の加熱により二次再結晶集合組織が形成されるようになる。本発明では、このようにして形成された集合組織の特性（結晶方位の配向性）を有効に活用する。

【0014】本発明において、基材の材質は、上述した集合組織を形成できるものであれば、特に限定されるものではない。形成すべき薄膜の結晶系や格子定数に応じて、基材の材質を選択することができる。たとえば、立方晶系の薄膜を形成したい場合、基材表面の材質は、立方晶系のものあるいは当該薄膜結晶の格子定数に近い格子定数をもつ結晶からなるものとするのが好ましい。一般に、基材表面は、形成すべき薄膜の結晶系と同じ結晶系を有するもの、あるいは、形成すべき薄膜結晶の格子定数に近い格子定数を有するものにするのが好ましい。

【0015】具体的に、基材の材質には、銀（Ag）、銀合金、ニッケル（Ni）、ニッケル基合金、銅（Cu）、銅合金、ステンレス鋼、およびそれらの任意の組み合わせがある。上述した集合組織は、所定の形状を有するこれらの材料を、塑性加工および／または熱処理することによって得ることができる。塑性加工には、典型的に伸線加工、圧延加工などがある。そのような加工は、冷間で行なってもよいし、熱間で行なってもよい。熱処理は、典型的に、使用する材料の再結晶化が可能な温度で行なわれる。複数の材料を組み合わせる場合、張り合わせ（クラッド）、あるいは複合化を行なうことができる。たとえば、2種またはそれ以上の異なるシート材料を張り合わせ、圧延および加熱により、集合組織を有する複合基材を得ることができる。一方、2種またはそれ以上の異なるチューブ材料を組み合わせてもよい。そのような場合、直径の大きなチューブに直径の小さなチューブを挿入し、得られた重ね合わせ体に、塑性加工（たとえば伸線加工および／または圧延加工）を施し、必要に応じて再結晶化のための熱処理を行ない、集合組織を有する複合基材を得ることができる。そのような複合化において、好ましい材料の組み合わせには、Ag-Ag合金、Ni-Ni基合金、2種以上のAg合金の組み合わせ、Cu合金-Ag、Cu合金-Ag合金、ステンレス鋼-Ag、ステンレス鋼-Ag合金、ステンレス鋼-Cu、ステンレス鋼-Cu合金、ステンレス鋼-Ni、ステンレス鋼-Ni基合金がある。特に、ステンレス鋼-Ni、ステンレス鋼-Ni基合金などのステンレス鋼と他の材料との組み合わせは、非磁性のステンレス鋼を使用

して、基材による交流損失を抑制できるため好ましい。なお、基材の磁性をできる限り小さくしたい場合、加工性、耐食性、強度、価格などの観点から優れたステンレス鋼を使用することが好ましいが、他の非磁性材料を使用してもよい。複合化の場合も、上述したように、形成すべき薄膜の結晶系や格子定数に応じて、基材表面の材質を選択することができる。たとえば、NiまたはNi合金がステンレス鋼に支持される複合基材では、薄膜を堆積させるべき基材表面は、立方晶のNiまたはNi合金の結晶が特定の方向に優先的に配列した集合組織を有することが好ましい。

【0016】基材表面において優先的に配向する特定の結晶面は、形成すべき薄膜の結晶系や格子定数に応じて選択することができる。具体的には、基材上に、イットリア安定化ジルコニア、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウム、バリウムジルコニア、サマリウムジルコニア、ジルコニウムガーネート、ランタンガーネート、 $R_1Ba_2Cu_3O_7$ （Rは希土類元素）などの酸化物超電導体、あるいはそれらの組合わせからなる薄膜を形成する場合、立方晶系（100）面または立方晶系（110）面が基材表面にほぼ平行に配向することが好ましい。この場合、基板表面は、多結晶体における個々の結晶の表面を言うのではなく、多数の結晶によって構成され、連続的で一様とみなされる巨視的表面を指す。（100）面が基材表面に平行に配向する場合、＜100＞軸は基材表面に垂直に配向する。この場合、＜010＞軸および／または＜001＞軸は基材表面に平行に配向することが好ましい。（110）面が基材表面に平行に配向する場合、＜110＞軸は基材表面に垂直に配向する。この場合、＜011＞軸および／または＜101＞軸は基材表面に平行に配向することが好ましい。なお、特定の結晶面は、基材表面と完全に平行であってもよいし、基材表面に対し適当なオフ角度（たとえば±2°以内あるいは±1°以内のオフ角度）を形成してもよい。

【0017】本発明において、基材上に必要な化学種を気相から堆積させるため、当該化学種を特定の方向に強制的に飛行させて、基材に衝突させる方法が使用される。そのような方法には、典型的に、レーザ蒸着法（レーザアブレーション法、パルスレーザ堆積法）、電子ビーム蒸着法、イオンビームスパッタ法、DCおよびRFスパッタ法などがある。

【0018】本発明では、蒸着過程において飛行する化学種の方向に対して、基材表面は適当な角度で傾いている。図2（a）および図2（b）において、矢印は蒸着過程における化学種の飛行方向を表す。たとえばレーザ蒸着法において、化学種の飛行方向は、ブルーム中の粒子の飛行方向であり、通常、レーザが照射されるターゲット面に垂直な方向である。図2（a）において、基材

表面20は化学種の飛行方向に対して傾いておらず、すなわち、基材表面20と矢印とがなす角度は $90^\circ$ である。一方、図2(b)において、基材表面20は、化学種の飛行方向に対して角度 $\theta$ で傾いている。この傾き角度 $\theta$ は、形成すべき薄膜の結晶系や格子定数に依りて選択することができる。

【0019】本発明において、基材表面の傾きは、結晶配向の駆動力となる。すなわち、本発明では、所定の条件下で形成される薄膜において特定の結晶面が優先的に配向するよう、基材表面が、蒸着過程において飛行する化学種の方向に対して傾けられる。基材表面が化学種の飛行方向に対して傾いていなければ（垂直であれば）、特定の結晶面の配向は弱くなる。この基材表面の傾きと、配向多結晶基材とが、大きな結晶配向の駆動力となり、上述したような顕著な効果がもたらされる。

【0020】本発明では、典型的に、化学種の飛行方向に対して基材表面が垂直（たとえばレーザ蒸着法の場合、ターゲット面と基材表面が平行）である配置において第1の特定の結晶方位が基材表面に対してほぼ垂直に配向する膜を形成することができる成膜条件を準備し、そして、基材面を化学種の飛行方向に対して所定の角度に傾け、蒸着工程を行ない、蒸着する膜において化学種の飛行方向に第1の特定の結晶方位が配向する傾向と、基材表面に対してほぼ垂直または平行な方向に第2の特定の結晶方位が配向する傾向とを利用して、単結晶性の膜を形成することができる。ここで「単結晶性」という用語は、特定の方位を有する結晶が優勢である状態を意味し、特定の方位のみからなる単結晶だけでなく、方位の異なる結晶が混在する状態において特定の方位を有する結晶が優勢である結晶性固体も意味するものとする。この場合、たとえば、所定の傾き角度 $\theta$ は、第1の結晶方位と第2の結晶方位とのなす角度 $\pm 20^\circ$ に設定することができる。たとえば、第1の結晶方位を $\langle 100 \rangle$ とし、傾き角度 $\theta$ を $45^\circ \sim 70^\circ$ に設定することにより、基材表面とほぼ平行に $\langle 111 \rangle$ が配向する立方晶系の膜を蒸着することができる。また、第1の結晶方位を $\langle 110 \rangle$ とし、傾き角度 $\theta$ を $30^\circ \sim 70^\circ$ に設定することにより、第2の結晶方位として $\langle 010 \rangle$ が配向する傾向を利用して、基材表面とほぼ平行に $\langle 100 \rangle$ が配向する立方晶系の膜を蒸着することができる。さらに、第1の結晶方位を $\langle 100 \rangle$ とし、傾き角度 $\theta$ を $30^\circ \sim 70^\circ$ に設定することにより、基材表面とほぼ平行に $\langle 110 \rangle$ が配向する立方晶系の膜を蒸着することができる。また、第1の結晶方位を $\langle 111 \rangle$ とし、傾き角度 $\theta$ を $40^\circ \sim 70^\circ$ に設定することにより、第2の結晶方位として $\langle 001 \rangle$ が配向する傾向を利用して、基材表面とほぼ平行に $\langle 100 \rangle$ が配向する立方晶系の膜を蒸着することができる。基材表面を傾けるレーザ蒸着法については、特開平7-291626号公報を参考にすることができる。

【0021】本発明では、蒸着工程における化学種の飛行方向に特定の結晶方位が優先的に配向する傾向、基材表面を傾けることによってもう一つの特定の結晶方位が優先的に配向する傾向、および配向多結晶基材によるエピタキシーによって、膜の結晶配向に大きな駆動力がもたらされる。したがって、これら3つの駆動力が最大限に発揮されるよう、多結晶基材の結晶配向性（集合組織）、基材表面の傾き角度、および蒸着条件を設定することが好ましい。たとえば、立方晶系 $\langle 100 \rangle$ 面が基材表面にほぼ平行に配向する基材を使用する場合、基材表面の傾き角度 $\theta$ を $35^\circ \sim 55^\circ$ 、好ましくは $40^\circ \sim 50^\circ$ に設定し、化学種の飛行方向に $\langle 101 \rangle$ が配向する蒸着条件を設定することが好ましい。また、立方晶系 $\langle 110 \rangle$ 面が基材表面にほぼ平行に配向する基材を使用する場合、基材表面の傾き角度 $\theta$ を $35^\circ \sim 55^\circ$ 、好ましくは $40^\circ \sim 50^\circ$ に設定し、化学種の飛行方向に $\langle 100 \rangle$ が配向する蒸着条件を設定することが好ましい。

【0022】本発明を超電導線の製造に適用する場合、超電導体の薄膜を形成した後、それを、Ag、Au、Pt、Mn、Pdまたはそれらの合金からなる薄膜で覆うことが好ましい。そのような薄膜は安定化材として機能することができる。そのような薄膜は、たとえばレーザ蒸着法、電子ビーム蒸着法、イオンビームスパッタ法、DCおよびRFスパッタ法により形成することができる。

#### 【0023】

##### 【実施例】実施例1

ステンレス鋼とニッケル材とが張り合わされ、集合組織を有するよう圧延加工および熱処理されたNi/SUSテープ（厚さ $100\mu\text{m}$ 、長さ2m）を薄膜形成のための基材として使用した。このNi/SUSテープの表面についてX線回折を行ない極点図を得た結果、基材表面にほぼ平行にNi $\langle 100 \rangle$ 面が優先的に配向し、したがって、基材表面にほぼ垂直にNi $\langle 001 \rangle$ 軸が優先的に配向していることがわかった。すなわち、Ni/SUSテープの表面はNi $\langle 100 \rangle$  $\langle 001 \rangle$ 立方晶系集合組織を有する。この表面についてX線 $\phi$ スキャンを行ないNi $\langle 100 \rangle$ 面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた結果、 $1.2^\circ$ であった。

【0024】このNi/SUSテープ上に厚さ $1.5\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニウム（YSZ）薄膜をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面とがなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は $45^\circ$ であった。YSZ薄膜を形成するための条件は、Ar雰囲気、圧力 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、テープ加熱温度 $500^\circ\text{C}$ 、レーザエネルギー $600\text{mJ}$ 、レーザ周波数 $150\text{Hz}$ であった。

【0025】次に、YSZ薄膜上に厚さ1  $\mu\text{m}$ の $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜をレーザ蒸着法により形成した。この場合、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けなかった（垂直であった）。したがって、テープ表面とターゲット表面とは平行であった。 $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の形成条件は、酸素雰囲気、圧力26.6 Pa、テープ加熱温度800℃、レーザエネルギー600 mJ、レーザ周波数50 Hzであった。

【0026】 $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜を形成した後、その上にDCスパッタ法により安定化材としてAg薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。

【0027】比較例1

比較として、YSZ薄膜形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例1と同じ条件下で成膜を行なった。

【0028】実施例1と比較例1につき、形成されたYSZ膜の表面についてX線 $\phi$ スキャンを行ない（10 \*

\*0）面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例1と比較例1について、得られた超電導テープの $J_c$ を測定した。それぞれの測定は、2mのテープにわたり、20 cmずつ離れた11ヶ所において行なった。その結果を表1に示す。表からわかるように、テープを傾けてYSZ膜を形成した場合、テープの2m全長にわたって $10^6 \text{ A/cm}^2$ の $J_c$ が得られている。またこの $J_c$ 値は、 $\{100\} < 001 \rangle$ 集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Niテープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、YSZ膜形成時にテープを傾けなかった場合、テープのいくつかの点では $10^6 \text{ A/cm}^2$ が得られているが、ゼロの部分も存在しており、テープの長手方向において $J_c$ にかなりのバラツキが見られた。

【0029】

【表1】

位置 (cm)	実施例1		比較例1	
	半値幅 ( $^\circ$ )	$J_c(\text{MA/cm}^2, 77\text{K})$	半値幅 ( $^\circ$ )	$J_c(\text{MA/cm}^2, 77\text{K})$
0	12	1.2	12.8	0.6
20	11.8	1.5	12.5	0.9
40	12.4	1.3	12.1	0.7
60	12.2	1.4	12.8	1.0
80	11.9	1.2	13.4	0
100	12	1.4	13	0.3
120	11.9	1.1	12.7	0.6
140	11.8	1.3	12.8	0.7
160	12	1.0	12	1.1
180	11.8	1.1	13.1	0.8
200	11.9	1.2	12.7	0.9

【0030】実施例2

実施例1と同様のNi/SUSテープを基材として使用した。Ni/SUSテープ上に厚さ0.5  $\mu\text{m}$ の $\text{CeO}_2$ 薄膜（第1の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。 $\text{CeO}_2$ 薄膜を形成するための条件は、Ar雰囲気、圧力6.7 Pa、テープ加熱温度550℃、レーザエネルギー550 mJ、レーザ周波数150 Hzであった。

【0031】次に、 $\text{CeO}_2$ 薄膜上に上に厚さ1  $\mu\text{m}$ のYSZ薄膜（第2の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。YSZ薄膜を形成するための条件は、実施例1のYSZ条件と同じであった。

【0032】次に、YSZ薄膜上に厚さ1  $\mu\text{m}$ の $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜をレーザ蒸着法により形成した。この場合、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けなかつ

た（垂直であった）。したがって、テープ表面とターゲット表面とは平行であった。

【0033】 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜を形成した後、その上にDCスパッタ法により安定化材としてAg薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の形成条件は、酸素雰囲気、圧力26.6 Pa、テープ加熱温度700℃、レーザエネルギー600 mJ、レーザ周波数50 Hzであった。

【0034】比較例2

比較として、 $\text{CeO}_2$ 薄膜およびYSZ薄膜形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例2と同じ条件下で成膜を行なった。

【0035】実施例2と比較例2につき、形成されたYSZ膜の表面についてX線 $\phi$ スキャンを行ない（10 \*0）面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例2と比較例2について、得られた超電導テープの $J_c$ を測定した。それぞれの測定は、2mのテープにわたり、20 cmずつ離れた11ヶ所において行なった。その結果を表2に示す。表からわかるように、テープを傾けて中間層を形成した場合、テープ長手方向にわたって結晶配向性のバラツキは少なく、テープの2m全長にわたって $10^6 \text{ A/cm}^2$ の $J_c$

11

cが得られている。またこのJc値は、 $\{100\} < 001$ 集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Niテープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、テープのいくつかの点では $10^6 \text{ A/cm}^2$ ＊

12

＊が得られているが、テープの長手方向においてJcにかなりのバラツキが見られた。

【0036】

【表2】

位置 (cm)	実施例2		比較例2	
	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	10.2	1.8	11.3	1.2
20	10.6	1.9	12.2	1.0
40	9.9	2.0	11.1	0.8
60	10.3	1.7	10.8	1.4
80	10.1	1.9	12.9	0.8
100	10	1.6	12.5	0.9
120	11.0	1.5	13.4	0.7
140	10.7	1.7	11.5	1.0
160	10.4	1.9	11.2	1.1
180	10.2	1.6	10.9	0.9
200	10.1	1.7	13.2	0.4

## 【0037】実施例3

実施例1と同様のNi/SUSテープを基材として使用した。Ni/SUSテープ上に厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のCeO<sub>2</sub>薄膜（第1の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は $45^\circ$ であった。CeO<sub>2</sub>薄膜を形成するための条件は、実施例2のCeO<sub>2</sub>と同じであった。

【0038】次に、CeO<sub>2</sub>薄膜上に厚さ $1 \mu\text{m}$ のYSZ薄膜（第2の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は $45^\circ$ であった。YSZ薄膜を形成するための条件は、実施例1のYSZ条件と同じであった。

【0039】次に、YSZ薄膜上に厚さ $0.2 \mu\text{m}$ のH<sub>02</sub>O<sub>3</sub>薄膜（第3の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は $45^\circ$ であった。H<sub>02</sub>O<sub>3</sub>薄膜を形成するための条件は、Ar雰囲気、圧力 $1.3 \text{ Pa}$ 、テープ温度 $500^\circ\text{C}$ 、レーザエネルギー $500 \text{ mJ}$ 、レーザ周波数 $20 \text{ Hz}$ であった。

【0040】次に、H<sub>02</sub>O<sub>3</sub>薄膜上に厚さ $1 \mu\text{m}$ のY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜をレーザ蒸着法により実施例2と同様に形成した。この場合、ブルーームが飛ぶ方向に対して

テープを傾けなかった（垂直であった）。したがって、テープ表面とターゲット表面とは平行であった。

【0041】Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜を形成した後、その上にDCスパッタ法により安定化材としてAg薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。

## 【0042】比較例3

比較として、CeO<sub>2</sub>薄膜、YSZ薄膜およびH<sub>02</sub>O<sub>3</sub>薄膜形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例3と同じ条件下で成膜を行なった。

【0043】実施例3と比較例3につき、形成されたH<sub>02</sub>O<sub>3</sub>膜の表面についてX線φスキャンを行ない $\{100\}$ 面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例3と比較例3について、得られた超電導テープのJcを測定した。それぞれの測定は、2mのテープにわたり、20cmずつ離れた11ヶ所において行なった。その結果を表3に示す。表からわかるように、テープを傾けて中間層を形成した場合、テープ長手方向にわたって結晶配向性のバラツキは少なくなり、テープの2m全長にわたって $10^6 \text{ A/cm}^2$ のJcが得られている。またこのJc値は、 $\{100\} < 001$ 集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Niテープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、テープのいくつかの点では $10^6 \text{ A/cm}^2$ ＊が得られているが、テープの長手方向においてJcにかなりのバラツキが見られた。

【0044】

【表3】



位置 (cm)	実施例 3		比較例 3	
	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	10.1	0.74	11.1	0.51
20	10.1	0.49	11.8	0.21
40	10.3	0.61	10.1	0.62
60	10.2	0.71	12.8	0.07
80	10.0	0.68	10.9	0.23
100	10.1	0.65	13.1	0
120	9.8	0.61	10.2	0.40
140	9.7	0.70	11.3	0.49
160	10.0	0.69	12.2	0.10
180	10.1	0.65	11.4	0.43
200	9.7	0.73	13.7	0

#### 【0045】実施例 4

実施例 1 と同様の Ni / SUS テープを基材として使用した。Ni / SUS テープ上に厚さ 0.5  $\mu$ m の Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜（第 1 の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は 45° であった。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を形成するための条件は、Ar 雰囲気、圧力 2.6 Pa、テープ温度 500℃、レーザエネルギー 500 mJ、レーザ周波数 150 Hz であった。

【0046】次に、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜上に厚さ 1  $\mu$ m の YSZ 薄膜（第 2 の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は 45° であった。YSZ 薄膜を形成するための条件は、実施例 1 の YSZ と同じであった。

【0047】次に、YSZ 薄膜上に厚さ 0.2  $\mu$ m の CeO<sub>2</sub> 薄膜（第 3 の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は 45° であった。CeO<sub>2</sub> 薄膜を形成するための条件は、実施例 2 の CeO<sub>2</sub> と同じであった。

【0048】次に、CeO<sub>2</sub> 薄膜上に厚さ 1  $\mu$ m の Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜をレーザ蒸着法により形成した。この場合、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けなかった（垂直であった）。したがって、テープ表面とター

ゲット表面とは平行であった。Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜の形成条件は、酸素雰囲気、圧力 13.3 Pa、テープ温度 850℃、レーザエネルギー 600 mJ、レーザ周波数 50 Hz であった。

【0049】Nd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜を形成した後、その上に DC スパッタ法により安定化材として Ag 薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。

#### 【0050】比較例 4

比較として、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜、YSZ 薄膜および CeO<sub>2</sub> 薄膜形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例 4 と同じ条件下で成膜を行なった。

【0051】実施例 4 と比較例 4 につき、形成された CeO<sub>2</sub> 膜の表面について X 線  $\phi$  スキャンを行ない（100）面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例 4 と比較例 4 について、得られた超電導テープの Jc を測定した。それぞれの測定は、2 m のテープにわたり、20 cm ずつ離れた 11ヶ所において行なった。その結果を表 4 に示す。表からわかるように、テープを傾けて中間層を形成した場合、テープ長手方向にわたって結晶配向性のバラツキは少なく、テープの 2 m 全長にわたって 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> の Jc が得られている。またこの Jc 値は、{100} < 001 > 集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Ni テープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、テープの多くの点で 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> が得られているが、テープの長手方向において Jc にかなりのバラツキが見られ、さらにゼロの点も見られた。

#### 【0052】

#### 【表 4】

15

16

位置 (cm)	実施例 4		比較例 4	
	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	9.8	0.53	10.8	0.22
20	9.9	0.47	13.5	0
40	9.7	0.54	11.2	0.32
60	10.1	0.51	10.0	0.30
80	10.1	0.55	13.4	0
100	9.9	0.52	11.1	0.11
120	10.1	0.54	12.2	0.65
140	10.0	0.52	10.5	0.10
160	10.4	0.59	11.4	0.15
180	10.6	0.52	10.2	0.42
200	10.7	0.55	12.2	0

## 【0053】実施例5

実施例1と同様のNi/SUSテープを基材として使用した。Ni/SUSテープ上に厚さ0.5μmのCeO<sub>2</sub>薄膜（第1の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。CeO<sub>2</sub>薄膜を形成するための条件は、実施例2のCeO<sub>2</sub>と同じであった。

【0054】次に、CeO<sub>2</sub>薄膜上に厚さ1μmのYSZ薄膜（第2の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。YSZ薄膜を形成するための条件は、実施例1のYSZと同じであった。

【0055】次に、YSZ薄膜上に厚さ0.2μmのCeO<sub>2</sub>薄膜（第3の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。CeO<sub>2</sub>薄膜を形成するための条件は、第1の中間層のCeO<sub>2</sub>と同じであった。

【0056】次に、CeO<sub>2</sub>薄膜上に厚さ1μmのSm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜をレーザ蒸着法により形成した。この場合、ブルーームが飛ぶ方向に対してテープを傾けなかつた（垂直であった）。したがって、テープ表面とター

ゲット表面とは平行であった。Sm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜の形成条件は、酸素雰囲気、圧力13.3Pa、テープ温度800℃、レーザエネルギー600mJ、レーザ周波数50Hzであった。

【0057】Sm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜を形成した後、その上にDCスパッタ法により安定化材としてAg薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。

## 【0058】比較例5

比較として、第1～第3の中間層形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例5と同じ条件下で成膜を行なった。

【0059】実施例5と比較例5につき、形成されたCeO<sub>2</sub>膜の表面についてX線φスキヤンを行ない{100}面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例5と比較例5について、得られた超電導テープのJ<sub>c</sub>を測定した。それぞれの測定は、2mのテープにわたり、20cmずつ離れた11ヶ所において行なった。その結果を表5に示す。表からわかるように、テープを傾けて中間層を形成した場合、テープ長手方向にわたって結晶配向性のバラツキは少なく、テープの2m全長にわたって10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>のJ<sub>c</sub>が得られている。またこのJ<sub>c</sub>値は、{100}<001>集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Niテープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、テープの多くの点で10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>が得られているが、テープの長手方向においてJ<sub>c</sub>にかなりのバラツキが見られ、さらにゼロの点も見られた。

## 【0060】

## 【表5】

17

18

位置 (cm)	実施例5		比較例5	
	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	9.8	0.53	10.8	0.22
20	9.9	0.47	13.5	0
40	9.7	0.54	11.2	0.32
60	10.1	0.51	10.0	0.30
80	10.1	0.55	13.4	0
100	9.9	0.52	11.1	0.11
120	10.1	0.54	12.2	0.05
140	10.0	0.52	10.5	0.10
160	10.4	0.59	11.4	0.15
180	10.6	0.52	10.2	0.42
200	10.7	0.55	12.2	0

## 【0061】実施例6

超電導体をSm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の代わりにHo<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>とした以外は、実施例5と同様にして薄膜を形成し、超電導テープを得た。なお、Ho<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜の形成条件は、実施例1と同様であった。

## 【0062】比較例6

超電導体をSm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の代わりにHo<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>とした以外は、比較例5と同様にして薄膜を形成し、超電導テープを得た。なお、Ho<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜の形成条件は、実施例1と同様であった。

【0063】実施例6および比較例6におけるCeO<sub>2</sub> \*

位置 (cm)	実施例6	比較例6
	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	1.4	0.7
20	1.8	0.9
40	1.7	1.5
60	1.8	0.7
80	1.7	0.6
100	1.9	1.1
120	2.0	1.4
140	2.1	0.2
160	1.7	0.1
180	1.8	0.8
200	1.6	0.7

## 【0065】実施例7

超電導体をSm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の代わりにY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>とした以外は、実施例5と同様にして薄膜を形成し、超電導テープを得た。なお、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜の形成条件は実施例2と同様であった。

## 【0066】比較例7

超電導体をSm<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の代わりにY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>とした以外は、比較例5と同様にして薄膜を形成し、超電導テープを得た。

【0067】実施例7および比較例7におけるCeO<sub>2</sub>

\*膜について、結晶配向性半値幅を同様に求めたところ、表5に示すものと同様の結果が得られた。Jcの測定結果を表6に示す。中間層形成時にテープを傾けた場合、2m全長にわたって10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>が達成されていることがわかる。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、多くの部分で10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>が得られているものの、その値はテープ長手方向において顕著なバラツキが見られる。

## 【0064】

## 20 【表6】

膜について、結晶配向性半値幅を同様に求めたところ、表5に示すものと同様の結果が得られた。Jcの測定結果を表7に示す。中間層形成時にテープを傾けた場合、2m全長にわたって10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>が達成されていることがわかる。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、多くの部分で10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>が得られているものの、その値はテープ長手方向において顕著なバラツキが見られる。

## 【0068】

## 【表7】

位置 (cm)	実施例 7	比較例 7
	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	0.83	0.40
20	0.78	0.53
40	0.88	0.11
60	0.79	0.05
80	0.81	0.23
100	0.90	0
120	0.87	0.42
140	0.79	0.71
160	0.83	0.25
180	0.81	0.31
200	0.86	0.07

## 【0069】実施例 8

実施例 1 と同様の Ni/SUS テープを基材として使用した。Ni/SUS テープ上に厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{CeO}_2$  薄膜（第 1 の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーミングが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーミングが飛ぶ方向のなす角度）は  $45^\circ$  であった。 $\text{CeO}_2$  薄膜を形成するための条件は、実施例 2 の  $\text{CeO}_2$  と同じであった。

【0070】次に、 $\text{CeO}_2$  薄膜上に上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$  薄膜（第 2 の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーミングが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーミングが飛ぶ方向のなす角度）は  $45^\circ$  であった。 $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$  薄膜を形成するための条件は、Ar 雰囲気、圧力  $6.6 \text{ Pa}$ 、テープ温度  $550^\circ\text{C}$ 、レーザエネルギー  $500 \text{ mJ}$ 、レーザ周波数  $150 \text{ Hz}$  であった。

【0071】次に、 $\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$  薄膜上に上に厚さ  $0.2 \mu\text{m}$  の  $\text{CeO}_2$  薄膜（第 3 の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルーミングが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルーミングが飛ぶ方向のなす角度）は  $45^\circ$  であった。 $\text{CeO}_2$  薄膜を形成するための条件は、第 1 の中間層の  $\text{CeO}_2$  と同じであった。

【0072】次に、 $\text{CeO}_2$  薄膜上に厚さ  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜をレーザ蒸着法により実施例 1 と同

様に形成した。この場合、ブルーミングが飛ぶ方向に対してテープを傾けなかった（垂直であった）。したがって、テープ表面とターゲット表面とは平行であった。

【0073】 $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜を形成した後、その上に DC スパッタ法により安定化材として Ag 薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。

## 【0074】比較例 8

比較として、第 1～第 3 の中間層形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例 8 と同じ条件下で成膜を行なった。

【0075】実施例 8 と比較例 8 につき、形成された  $\text{CeO}_2$  膜の表面について X 線  $\phi$  スキャンを行ない  $\{100\}$  面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例 8 と比較例 8 について、得られた超電導テープの  $J_c$  を測定した。それぞれの測定は、2 m のテープにわたり、20 cm ずつ離れた 11ヶ所において行なった。その結果を表 8 に示す。表からわかるように、テープを傾けて中間層を形成した場合、テープ長手方向にわたって結晶配向性のバラツキは少なく、テープの 2 m 全長にわたって  $10^6 \text{ A/cm}^2$  の  $J_c$  が得られている。またこの  $J_c$  値は、 $\{100\} < 001 >$  集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Ni テープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、テープの 2 点で  $10^6 \text{ A/cm}^2$  が得られているが、テープの長手方向において  $J_c$  にかんがりのバラツキが見られた。

## 【0076】

## 【表 8】

21

22

位置 (cm)	実施例6		比較例8	
	半値幅 (°)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	半値幅 (°)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	10.5	1.9	12.0	0.9
20	10.4	2.1	10.8	1.4
40	10.1	2.2	13.2	0.4
60	10.0	1.7	13.2	0.6
80	10.0	1.9	10.5	0.9
100	9.7	1.7	10.1	1.1
120	9.9	2.1	12.8	0.7
140	10.0	1.9	13.5	0.1
160	10.2	1.7	13.6	0.1
180	10.2	1.8	13.8	0.3
200	10.1	2.0	13.1	0.8

## 【0077】実施例9

実施例1と同様のNi/SUSテープを基材として使用した。Ni/SUSテープ上に厚さ0.5μmのCeO<sub>2</sub>薄膜（第1の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。CeO<sub>2</sub>薄膜を形成するための条件は、実施例2のCeO<sub>2</sub>と同じであった。

【0078】次に、CeO<sub>2</sub>薄膜上に上に厚さ1μmのZr<sub>2</sub>Sm<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜（第2の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。Zr<sub>2</sub>Sm<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜を形成するための条件は、Ar雰囲気、圧力6.6Pa、テープ温度500℃、レーザエネルギー500mJ、レーザ周波数150Hzであつた。

【0079】次に、Zr<sub>2</sub>Sm<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜上に上に厚さ0.2μmのCeO<sub>2</sub>薄膜（第3の中間層）をレーザ蒸着法により形成した。レーザ蒸着法において、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けて薄膜を形成した。この場合、テープ表面とターゲット表面がなす角度（テープ表面とブルームが飛ぶ方向のなす角度）は45°であった。CeO<sub>2</sub>薄膜を形成するための条件は、第1の中間層のCeO<sub>2</sub>と同じであった。

【0080】次に、CeO<sub>2</sub>薄膜上に厚さ1μmのHoBaCuO<sub>7</sub>薄膜をレーザ蒸着法により実施例1と同

様に形成した。この場合、ブルームが飛ぶ方向に対してテープを傾けなかった（垂直であった）。したがって、テープ表面とターゲット表面とは平行であった。

【0081】HoBaCuO<sub>7</sub>薄膜を形成した後、その上にDCスパッタ法により安定化材としてAg薄膜を形成し、超電導テープを完成させた。

## 【0082】比較例9

比較として、第1～第3の中間層形成時にテープを傾けずに、テープ表面とターゲット表面とを平行にし、他は実施例9と同じ条件下で成膜を行なった。

【0083】実施例9と比較例9につき、形成されたCeO<sub>2</sub>膜の表面についてX線φスキャンを行ない（100）面に起因するピークの半値幅（結晶配向性半値幅）を求めた。さらに、実施例9と比較例9について、得られた超電導テープのJ<sub>c</sub>を測定した。それぞれの測定は、2mのテープにわたり、20cmずつ離れた11ヶ所において行なった。その結果を表9に示す。表からわかるように、テープを傾けて中間層を形成した場合、テープ長手方向にわたって結晶配向性のバラツキは少なく、テープの2m全長にわたって10<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>のJ<sub>c</sub>が得られている。またこのJ<sub>c</sub>値は、（100）＜001＞集合組織を有さない（結晶粒が特定の方向に配列していない）Niテープを基材として使用した場合よりも高い値である。一方、中間層形成時にテープを傾けなかった場合、テープの1点で10<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>が得られているが、テープの長手方向においてJ<sub>c</sub>にかなりのバラツキが見られた。

## 【0084】

【表9】

23

24

位置 (cm)	実施例9		比較例9	
	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)	半値幅 (°)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> , 77K)
0	10.0	1.5	11.8	0.7
20	9.9	1.3	13.1	0.5
40	9.7	1.2	12.8	0.4
60	9.9	1.6	10.1	1.2
80	10.2	1.4	10.2	1.1
100	10.4	1.3	10.1	0.7
120	10.5	1.4	13.4	0.4
140	10.3	1.5	13.0	0.6
160	10.4	1.0	12.4	0.4
180	10.1	1.4	16.2	0.8
200	9.9	1.5	16.0	0.9

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、長尺の基材上に、結晶配向性の優れた薄膜を形成できる。さらに本発明によれば、長尺の基材上に、結晶配向性の優れた薄膜を比較的早い速度で形成できる。本発明によれば、Jcが大きな酸化物超電導線を製造することができる。本発明は、結晶性の良好な薄膜を大面積または長尺の基材に形成するのに適している。

【図面の簡単な説明】

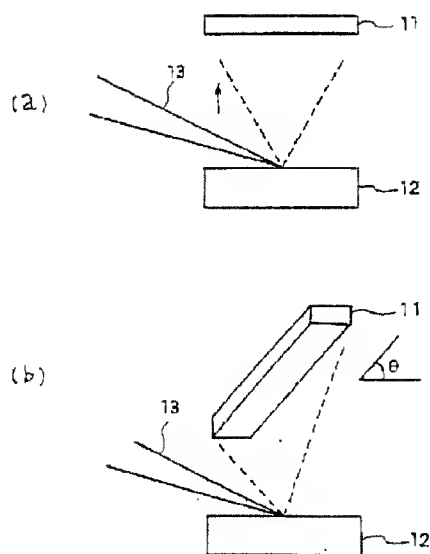
【図1】 (a) および (b) は、基材を傾けた蒸着法を説明するための図である。

【図2】 (a) および (b) は、蒸着工程において飛行する粒子の方向に対して基材表面が傾いている様子を説明するための図である。

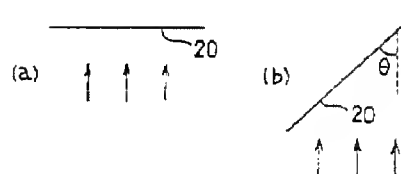
【符号の説明】

20 基材表面

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BC53 DA03 ED04 EF01  
 HA08 SA04  
 4K029 AA02 AA25 BA50 BB02 BC04  
 CA01 DB20 JA10 KA03  
 5G321 AA02 AA04 AA07 CA04 CA21  
 CA27